

WIREDRAWING METHOD FOR SINTERED WIRE MATERIAL

Publication number: JP1071020 (A)

Publication date: 1989-03-16

Inventor(s): YAMAMOTO SUSUMU; MURAI TERUYUKI; ABE NOZOMI; YATSU SHUJI; JODAI TETSUJI

Applicant(s): SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES

Classification:

- **international:** *B28B1/00; H01B12/02; H01B13/00; B28B1/00; H01B12/02; H01B13/00; (IPC1-7): B28B1/00; H01B12/02; H01B13/00*

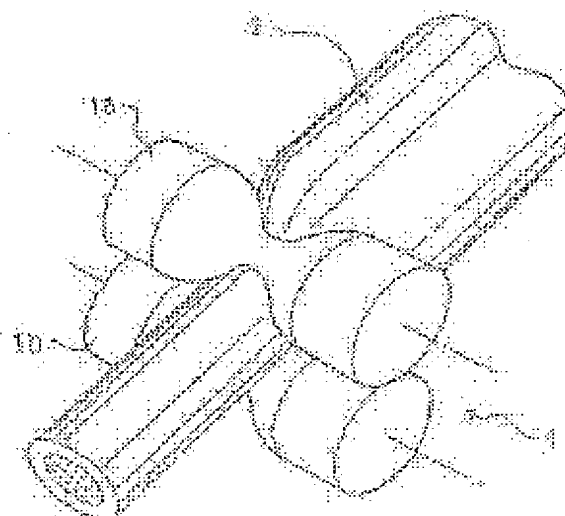
- **European:**

Application number: JP19880094155 19880416

Priority number(s): JP19870093972 19870416; JP19880094155 19880416

Abstract of JP 1071020 (A)

PURPOSE:To obtain a sintered wire material with a high strength and a high toughness by wiredrawing a metal tube body filled with a material powder with a roller die, and then heating it to sinter the material powder. **CONSTITUTION:**A roller die 1 is composed of a pair of extraordinary rolls 1a and 1b, and by passing a tube body 2 to process between the rollers arranged at a specific interval, a diameter reduction process of the tube body 2 to process is carried out. And in this wiredrawing process by the roller die 1, it is preferable to carry out in intermediate annealing after the wiredrawing, and then the wiredrawing by using the roller die 1 is carried out again, repeating such operations if necessary. In such a method, the size of the sintered wire material can be selected as desired, and the longitudinal size can be made 30 times or more the size in the section direction. Furthermore, since no organic binder is included in the material powder to use, a long size sintered wire material with the least defect and with an excellent strength and toughness can be obtained.



.....
Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-71020

⑮ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑯ 公開 昭和64年(1989)3月16日

H 01 B 13/00
// B 28 B 1/00
H 01 B 12/02

HCU
ZAA
ZAA

Z-8832-5E
H-6865-4G
8623-5E

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全9頁)

⑰ 発明の名称 焼結体線材の伸線方法

⑱ 特 願 昭63-94155

⑲ 出 願 昭63(1988)4月16日

優先権主張 ⑳ 昭62(1987)4月16日㉑ 日本(JP)㉒ 特願 昭62-93972

㉓ 発 明 者 山 本 進 兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

㉔ 発 明 者 村 井 照 幸 兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

㉕ 発 明 者 阿 部 望 兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

㉖ 出 願 人 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地

㉗ 代 理 人 弁理士 越 場 隆

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称 焼結体線材の伸線方法

2. 特許請求の範囲

(1) 原料粉末を金属筒体中に充填し、該原料粉末を充填した金属筒体をローラダイスによる伸線加工を含む塑性加工した後加熱して原料粉末を焼結することを特徴とする焼結体線材の伸線方法。

(2) 周期律表Ⅱa族から選択された1種である元素αを含む化合物粉末と、周期律表Ⅲa族から選択された1種である元素βを含む化合物粉末と、周期律表Ⅰb族、Ⅱb族、Ⅲb族、Ⅳa族またはⅣa族から選択された1種である元素γを含む化合物粉末との粉末混合物またはその焼成体である原料粉末をAg製筒体中に充填し、該原料粉末を充填したAg製筒体をローラダイスによる伸線加工を含む塑性加工した後加熱して該原料粉末を焼結することを特徴とする焼結体線材の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は焼結体からなる長尺の線材料の加工方法に関するものである。また、高い超電導臨界温度を備えた超電導材料である複合酸化物よりなる焼結体を有効に利用し得る線材として製造する新規な方法に関するものである。

従来の技術

超電導現象下で物質は完全な反磁性を示し、内部で有限な定常電流が流れているにも関わらず電位差が現れなくなる。そこで、電力損失の全くない伝送媒体としての超電導体の各種応用が提案されている。即ち、その応用分野は、MHD発電、電力送電、電力貯蔵等の電力分野、或いは、磁気浮上列車、電磁気推進船舶等の動力分野、更に、磁場、マイクロ波、放射線等の超高感度センサとしてNMR、 π 中間子治療、高エネルギー物理実験装置などの計測の分野等、極めて多くの分野を挙げることができる。また、ジョセフソン素子に

代表されるエレクトロニクスの分野でも、単に消費電力の低減のみならず、動作の極めて高速な素子を実現し得る技術として期待されている。

ところで、嘗て超電導は超低温下においてのみ観測される現象であった。即ち、従来の超電導材料として最も高い超電導臨界温度 T_c を有するといわれていたNb₃Seにおいて23.2 Kという極めて低い温度が長期間に亘って超電導臨界温度の限界とされていた。それ故、従来は、超電導現象を実現するために、沸点が4.2 Kの液体ヘリウムを用いて超電導材料を T_c 以下まで冷却していた。しかしながら、液体ヘリウムの使用は、液化設備を含めた冷却設備による技術的負担並びにコストの負担が極めて大きく、超電導技術の実用化への妨げとなっていた。

一方、これまでに、複合酸化物系のセラミック材料が超電導特性を示すということ自体は既に公知であり、例えば、米国特許第3,932,315号には、Ba-Pb-Bi系の複合酸化物が超電導特性を示すということが記載されており、さらに、特開昭

60-173885号公報にはBa-Bi系の複合酸化物が超電導特性を示すということが記載されている。しかし、これまでに知られていた上記の系の複合酸化物の T_c は10 K以下であるので超電導現象を起こさせるには液体ヘリウム（沸点4.2 K）を用いる以外なかった。

ところが、1986年にペドノーツおよびミューラー達によって従来の金属系超電導材料よりも遥かに高い T_c をもつ超電導酸化物が発見されるにいたって、高温超電導の可能性が大きく開けてきた(Z. Phys. B64, 1986, 9月, p189-193)。ペドノーツおよびミューラー達によって発見された酸化物超電導体は、(La, Ba)₂CuO₄または(La, Sr)₂CuO₄なる鹽性を有し、K₂NiF₄型酸化物と呼ばれるものである。これらの物質は従来から知られていたペロブスカイト型超電導酸化物と結晶構造が似ているが、その T_c は従来の超電導材料に比べて飛躍的に高い約30 Kという値である。

更に、1987年2月になって、チュー達によって90 Kクラスの臨界温度を示すBa-Y系の複合酸

化物が発見されたことが新聞報道され、非低温超電導体実現の可能性が俄かに高まっている。

しかし、上記の新超電導酸化物は発見されてから日が浅いこともあって未だ粉末の焼結体のみしか製造されていない。その理由は、上記のようなセラミック系の超電導材料は従来公知の金属系超電導材料、例えば、Nb-Ti系の金属系超電導材料のような優れた塑性加工特性を有しておらず、従って、金属系超電導材料で用いられている従来の線材化技術、例えば、金属系超電導材料を直接または銅のような被覆材中に埋設した状態で伸線加工等の塑性加工を行うことができないためである。

また、脆くて酸化され易い金属系超電導材料、例えばPbNb_{0.833}Se_{0.167}等の化合物の場合には、その原料粉末を金属のシェルに入れた状態のものを1,000℃以上の温度で押出し成形し、さらに引抜き加工して線材にしようとする試みが提案されている

(特開昭61-131307号公報参照)。しかし、この特許公報に記載の方法を金属系でない複合酸化物系のセラミック材料に応用することはできない。

すなわち、複合酸化物系超電導材料は特定の結晶構造をとらないと超電導現象を示さず、そのためには操作条件、処理条件および使用材料等の選択が難しく、特定の条件以外では超電導体にならず、なったとしても実用的な臨界電流密度および臨界温度を有する線材は得られない。特に、金属シェル(外皮)の材料の選択が不適当であると、焼結時に原料の複合酸化物がシェルを構成する金属によって還元されてしまい、優れた特性の超電導線材にはならない。

また、これらの焼結体材料を実用的に用いる場合には、これを細いワイヤー状に形成する必要がある場合がある。しかしながら、これらの超電導材料は焼結体として得られるので一般的に脆く取り扱いに注意が必要である。即ち、機械的なストレスによって容易に破壊あるいは亀裂を生じ、特に線材化した場合には極めて容易に折損するので実用利用には大きな制約が伴う。

一方、近年、AlN、Si₃N₄、Al₂O₃などの所謂セラミックスは、耐熱性をはじめ数々のすぐれた

特性を有していることから各種用途に利用されつつある。しかし、一般に、焼結体のワイヤ状の製品は製造が困難であり、可能な方法としては原料粉末に適当な有機系粘着剤を混合して細棒状に押出成形するか、角材に型押しした後、切削加工して細棒に成形し、これらの成形体を中間焼結して含有される有機系粘着剤を除去した後、更に焼結する方法が行われているにすぎない。

しかし、角材に型押しした後、切削加工して細棒に成形し焼結する方法では、高価な原料粉末の利用効率が悪いこと、切削加工を行う関係で細棒の長手方向の寸法を断面方向の寸法に対して十分に長くとれないこと、切削加工を要するため生産性に劣ること、などの欠点があった。一方、細棒に押出成形して焼結する方法は、原料粉末の利用効率が良く、生産性もよいなどの利点はあるが、押出成形のために原料粉末中に極めて多量の有機系粘着剤を混合しなければならず、このため粘着剤を中間焼結時に完全に除去することが困難となり、焼結時まで残留する粘着剤が欠陥の原因とな

って得られた焼結体の強度および靱性を低下させるといった問題があった。

また、焼結体超電導材は、超電導特性を有する粒子のみで完全に均質な多結晶体を形成することが困難であると共に、超電導体一般の性質として外部磁場や冷却温度の変動によって局部的に超電導状態が破れる場合がある。ところが、この種の焼結体超電導材料は従来の超電導材料よりも熱伝導率が低く、また電気抵抗も高い。従って、上述のように超電導状態が破れた箇所では超電導体を流れる電流によって局部的な発熱が生じ、冷却媒体と接触したような場合には冷却媒体の爆発的な気化を誘起する。そこで、従来の金属系の超電導体は超電導体を細いフィラメントとして形成し、多数のフィラメントをCu等の良導体によって一体に形成し、超電導が破れた場合の伝熱体並びに電流のバイパスとすることによって危険を回避していた。

これに対して、前述のような近年開発された高い T_c を有する超電導焼結体は、上述のような構

成を採ることが困難であり、現状では線材としての利用が困難であるとされている。

超電導を有する構造体としての信頼性を得るためには、使用中に折損等が生じないように十分な強度と靱性が必要であるが、上記したように、従来のワイヤ状焼結体の製造法は、折損等が生じないように十分な強度と靱性を有した細くて長い焼結体線材の製造に直ちに適用できる有効な手段とはいえないものであった。また、この方法によっても細棒の長手方向の寸法を断面方向の寸法に対して十分に長く形成することは困難であった。

発明が解決しようとする課題

このような事情に鑑み、本発明者らは強度や靱性低下の原因となる有機系粘着剤を使用せずに実用的に十分使用できる程度に長手方向の寸法を断面方向の寸法に対して長く形成できる焼結体線材の製造法を提案している。この方法は、原料粉末を金属筒体中に充填し、該原料粉末を充填した金属筒体を金属加工した後、焼結する方法である。

しかしながら、このようなダイス伸線加工では未だ十分な強度の焼結体線材といえず、また断線の傾向がみられるという問題があった。

そこで、本発明の目的は、上記従来技術の問題点を解決し、高い T_c を有する超電導線材を、超電導特性の安定度が高く、且つ形状の自由度が大きい線材として使用することが可能な新規な超電導線材の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

即ち、本発明に従い、原料粉末を金属筒体中に充填し、該原料粉末を充填した金属筒体をローラダイスにて伸線加工した後加熱して原料粉末を焼結することを特徴とする焼結体線材の伸線方法が提供される。

また、本発明の好ましい態様に従えば、ローラダイスによる伸線加工後に中間焼結を行い、必要に応じて更にローラダイスで伸線加工を行う操作を繰り返した後、前記焼結することが好ましい。

ここで、本発明の好ましい態様によれば、前記

金属筒体を銅、鉄、ニッケルあるいはコバルトの少なくとも1種からなる金属またはこれらの金属の少なくとも1種をベースとする合金により形成することができる。

また、本発明の一態様によれば、原料粉末を予め造粒しておくことが有利である。

本発明の方法においては、原料粉末を充填した金属筒体に中間焼鈍を施し、ローラダイスによる伸線加工を実施した後、金属筒体を除去して原料粉末を焼結することもできる。また、同様に中間焼鈍、ローラダイス伸線加工後、予備焼成を行ってから金属筒体を除去して原料粉末を焼結することもできる。

更に、本発明の一態様によれば、焼結後に金属筒体を除去して使用に供することができる。

本発明の有利な態様のひとつとして、得られる焼結体線材をBa-Y-Cu系の焼結体とし、この焼結体線材がペロブスカイト型または擬ペロブスカイト型酸化物とすることによって、優れた超電導特性を有する超電導線材を製造することがで

とができる。

また、本発明の一態様によれば、前記元素 α 、元素 β 、元素 γ の化合物粉末は、それぞれの元素の酸化物、弗化物または炭酸塩の何れかの粉末であり得、更に、これら各化合物粉末の混合物を焼成して得られる焼成体粉末を原料粉末とすることもできる。尚、原料粉末は予め造粒されていることが有利である。

この本発明に係る方法において、焼結時の加熱温度は、前記原料粉末のうち最も融点の低いものの融点を上限として該融点との差が100℃以内の温度範囲であることが好ましい。

また、前記焼結後に、例えば10℃/分以下の冷却速度で徐冷する処理を含めることも有利である。

本発明による方法においては、ローラダイスによる伸線加工後に中間焼鈍を行ない、さらにローラダイスで伸線加工を行ない、必要に応じてこの操作を繰返し行った後原料粉末を焼結することができる。また、中間焼鈍を施し、ローラダイス伸線加工後金属筒体を除去した後に原料粉末を焼結す

きる。

また、本発明に従い、周期律表II a族から選択された1種である元素 α を含む化合物粉末と、周期律表III a族から選択された1種である元素 β を含む化合物粉末と、周期律表I b族、II b族、III b族、IV a族またはIV a族から選択された1種である元素 γ を含む化合物粉末との粉末混合物またはその焼成体である原料粉末をAg製筒体中に充填し、該原料粉末を充填したAg製筒体をローラダイスにて伸線加工を含む塑性加工した後加熱して該原料粉末を焼結することを特徴とする焼結体線材の製造方法が提供される。

ここで、前記元素 α 、 β 、 γ としては、Sr-La-Cu、Ba-Y-LaあるいはBa-La-Cuの組合せを例示することができる。

本発明の一態様によれば、前記元素 α のうち10乃至80%をMg、Ca、Srから選択された1種または2種の元素で置換すること、前記元素 β のうち、10乃至80%をSc、Laあるいはランタノイド元素から選択された1種または2種の元素で置換するこ

ることもできる。更に、中間焼鈍を施し、ローラダイス伸線加工後、中焼を行ってから金属筒体を除去して原料粉末を焼結することも本発明の範囲内にある。更に、焼結後に金属筒体を除去して使用することができる。

作用

本発明の焼結体線材の伸線方法は、原料粉末を金属筒体中に充填し、該原料粉末を充填した金属筒体をローラダイスにて伸線加工したのち、原料粉末を焼結することを中心としている。

本発明の一実施態様では、上記のローラダイスによる伸線加工後に、中間焼鈍を行い、さらにローラダイスで伸線加工を行い、必要に応じてこの操作を繰返し行った後原料粉末を焼結する。

本発明方法により得られる焼結体線材は焼結された焼結体線材の外周に金属の薄い被覆を有するが、後にこの金属被覆を除去してもよいし、金属種によっては被覆を残すことにより複合材料としても利用することができる。

また、本発明では中間焼鈍を施し、ローラダイス伸線加工したのちに金属筒体を除去してから原料粉末を焼結してもよく、これは原料粉末の焼結温度が高いために金属筒体の金属との反応が生じるのを防止するためである。

さらに、上記した中間焼鈍、ローラダイス伸線加工後に中焼を行ってから金属筒体を除去して原料粉末の焼結を行ってもよい。

さらに、上記中間焼鈍、ローラダイス伸線加工後に中焼を行ってから金属筒体を除去し、次いで原料粉末の焼結を行ってもよい。中間焼鈍、伸線加工後に中焼を行なうのは、その後に金属筒体を除去して原料粉末を焼結する際に、中焼を行なうことによって強度を付与させ、焼結炉へ入れる所望の形状に保たせるためである。また、焼結後に金属筒体を除去するのは、本来の焼結体の特性（例えば耐食性、耐摩耗性）を必要とする場合には金属筒体がない方がよいためである。

この発明で使用する金属筒体は加工性に富む材料が好ましく、上記した如く焼結前または焼結後

に金属被覆を除去する場合は、研磨等により機械的に除去する方法、硝酸等の腐食液により化学的に除去する方法などを採用できる。従って、使用する金属筒体の材料としては、銅、鉄、ニッケルあるいはコバルトの少なくとも1種からなる金属またはこれらの金属の少なくとも1種をベースとした合金等が使用可能であるが、本発明の好ましい態様に従えば、上記筒体を形成する金属としては特にAgが有利なものとして挙げられる。

即ち、Agの酸化物には、高温度下で分解して酸素を放出する性質を有するものがあり、特に酸素含有量の影響を大きく受ける複合酸化物超電導材料に好ましく影響するものと考えられる。また、Agはその独自の性質により、類似的に酸素を透過する性質があり、このため、Ag製の筒体に収容した原料粉末に対して雰囲気による酸素含有量の制御が可能である。このようなAg特有の効果が、本発明の方法において、焼結時にも発揮されることをいうまでもなく、本発明の方法に従って製造された超電導ワイヤが極めて優れた超電導特性を発

揮する理由もここにありとえられる。

金属筒体に充填する原料粉末は超電導特性を有する成分系であれば、特に制限はない。一般に、本発明で使用可能な原料粉末は、周期律表Ⅱa族から選択された1つの元素αの化合物粉末、周期律表Ⅲa族から選択された1つの元素βの化合物粉末および周期律表Ⅰb族、Ⅱb族、Ⅲb族、Ⅵa族またはⅣa族から選択された1つの元素γの化合物粉末の混合物である。

特に、上記原料粉末は、複合酸化物超電導材料を形成する元素の化合物、即ち酸化物、炭酸塩、硝酸塩または硫酸塩等をいずれも用いることができるがこれに限定されない。また、これらの化合物粉末を焼成または焼結したものを粉砕して改めて粉末としたものを用いてもよい。

この焼成後の粉砕工程は、複数回繰り返すことも好ましく、これらの操作によって複合酸化物の組織の微細化並びに均質化が達成される。その結果、特に超電導現象の開始温度 T_c と材料の電気抵抗が完全に零となる温度 T_{cf} との差 ΔT が小さ

くなり、液体窒素のような入手が容易で廉価な冷却媒体を用いる際に有利である。

また、粉末の高密度が低く金属筒体中への十分な充填が困難な場合には、予め造粒処理を施して粒塊状とすることにより、原料粉末の充填が容易となり、高い充填密度が得られる。

尚、一般に酸化物超電導材料は、酸素欠陥がその超電導特性に大きく影響する。これは、結晶構造と共に超電導特性を決定する大きな要因となっている。このことから、原料の混合比並びに酸化量を一般式： $(A_{1-x} B_x) C_z D_y$

（但し、Aは周期律表Ⅱa族元素であり、Bは周期律表Ⅲa族元素であり、Cは周期律表Ⅰb、Ⅱb、Ⅲb、Ⅵa、Ⅳa族元素から選択された1種であり、DがO（酸素）である）

で表したときに、各数値 x 、 y 、 z が、それぞれ $x = 0.1 \sim 0.9$ 、 $y = 1.0 \sim 4.0$ 、 $1 \leq z \leq 5$ 程度において好ましい超電導特性が得られるようである。

この発明の方法では、ローラダイスによる伸線

加工を含む塑性加工が実施される。即ち、金属筒体内部に原料粉末が充填されている場合には、特にダイス引抜きで軸方向の引張応力による断線が生じやすいが、本発明で用いられるローラダイス伸線は基本的に圧延伸線であり、軸方向の引張応力による断線が生じ難くいためである。

尚、本発明の方法に有利に適用することのできるローラダイスの概観を第1図に示す。第1図において、ローラダイス1は1対の変形ロール1a、1bによって構成されており、所定の間隔で配設されたローラの間を被加工筒体2が通過することによって被加工筒体2の減径加工が実施される。このローラダイスによる伸線加工においては、該伸線加工後に中間焼鈍を行い、さらにローラダイスで伸線加工を行い、必要に応じてこの操作を繰り返すことも好ましい。

また、焼結は原料の原料粉末の成分系に応じた温度で行えばよいが、特に、焼結温度は、焼成体の溶融温度を上限とし、溶融温度との差が100℃以内の温度であることが望ましい。何故ならば、

焼結温度が上記範囲よりも低いと、原料粉末の焼結反応が進行せず、得られた焼結体の強度が極端に低くなる。一方、焼結温度が上記範囲を越えると、焼結中に液相が生じ、原料粉末の溶融あるいは分解が発生する。このような反応を経た焼結体のTcは大きく低下する。

更に、本発明では、焼結後に線材は急冷しても徐冷してもよい。この操作によって、焼結体の組織の微細化が進み好ましい超電導特性が得られる。

尚、超電導焼結体としては、Ba-Y系、Ba-La系、Sr-La系等について優れた特性が確認されているが、本発明の方法は他の材料についても適用可能であることはいうまでもない。

また、特にBa-Y系の複合酸化物において、Baの10乃至80%をMg、Ca、Srから選択した1種または2種の元素と置換する、あるいはYの10乃至80%をSc、La、タングステム族から選択された元素の1種または2種と置換することによってより優れた超電導特性が得られる。尚、置換量がこの範囲よりも低いと有意な効果が発揮されず、また、

この範囲を越えた場合は、最早Ba-Y系複合酸化物の特性を得ることができない。これによって得られる焼結体線材はペロブスカイト型または擬似ペロブスカイト型の構造を有するBa-Y-Cu系の複合酸化物焼結体であり、すぐれた超電導特性を発揮する。

本発明の方法においては、焼結体線材の寸法を任意に選ぶことができ、長手方向の寸法を断面方向の寸法の30倍以上に形成することが可能である。また使用する原料粉末が有機系粘着剤を一切含まないので、極めて欠陥の少ない強度および靱性にすぐれた長尺の焼結体線材を得ることができるのである。しかも、高価な成分系の原料粉末の利用効率がよいなどの利点も有する。

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、以下の開示によって本発明の技術的範囲は何等制限されるものではない。

実施例1

市販のAlN(100メッシュアンダー)粉末を外径

5mm、内径4mm、長さ1mの鉄製筒体に充填したのち両端を封じた。この鉄製筒体をローラダイス伸線により1ブロックの平均減面率37%で2.0mmφまで20試料について伸線したが断線は全く生じなかった。

これに対して同様にAlN粉末を充填した鉄製筒体を1回の伸線減面率を平均19%で2.0mmφまで穴形アロイダイスにより伸線した。同様の作業を20回繰返したところ、断線の生じるものが第1表に示す頻度で生じた。

第1表

線 径	断線の頻度
2.0 mm φ まで伸線可	4
2.0 mm φ で断線	9
2.0 mm φ で断線	5
2.0 mm φ で断線	2

上記で得られた2.0mmφの穴形アロイダイス伸線材とローラダイス伸線材について、1400℃×2時間の中焼処理をし、鉄製筒体を除去したのち、

2000℃×60分の本焼結を実施したところ、夫々抗折強度が $39.7\text{ kg}\cdot\text{cm}^2$ 、 $41.3\text{ kg}\cdot\text{cm}^2$ の焼結線材が得られた。

実施例 2

市販の Y_2O_3 粉末20.8重量%、 BaCO_3 粉末54.7重量%および CuO 粉末24.5重量%をアトライターで湿式混合したのち乾燥した混合粉末を大気中880℃で24時間焼成した後、これを粉砕して100メッシュアンダーに篩分けした。この焼成から粉砕、篩分けまでの工程を3回繰返して行った。

この造粒処理した原料粉末を外径5mm、内径4mmおよび長さ1mの鉄製筒体に充填したのち両端を封じた。

次いでこの鉄製筒体をローラダイスにより1ブロックの平均減面率38%で、1.0mmφまで20個の試料について伸線したところ、断線は全く生じなかった。

これに対して同様の原料粉末を充填した鉄製筒体を外径1.0mmまで穴形ダイスで伸線加工したと

ころ、断線を生じるものが第2表に示す頻度で見られた。(ダイス1回当りの平均減面率は18%で20試料について実施したものである。)

第2表

線 径	断線の頻度
1.0 mm φ まで伸線可	1
1.0 ~ 1.1 mm φ で断線	8
1.2 ~ 1.5 mm φ で断線	7
1.65 ~ 2.0 mm φ で断線	3
2.0 ~ 2.4 mm φ で断線	1

上記で得られた1.0mmφまで伸線できた1個の穴形ダイス伸線材とこの発明になるローラダイス伸線材5個に750℃×20分の中間焼鈍を施した。その後再び前者は穴形ダイスで、後者はローラダイスで0.3mmφまでの伸線を試みたところ、前者は0.42mmφで断線したのに対し、後者は5個の試料ともに0.3mmφまで伸線が可能であった。

かくして得られた穴形ダイス伸線材の0.42mmφ材(断線しなかった部分をサンプリング)と0.3

mmφのローラダイス伸線材に930℃×3時間の焼結を施し、超電導材料としての臨界温度(T_c)を測定したところ、前者即ち穴形ダイス伸線材は46Kであるのに対し、本発明のローラダイス伸線材のそれは56Kであった。

実施例 3

市販の Y_2O_3 粉末20.8重量%、 BaCO_3 粉末54.7重量%および CuO 粉末24.5重量%をアトライターで湿式混合したのち乾燥した混合粉末を大気中880℃で24時間焼成した後、これを粉砕して100メッシュアンダーに篩分けした。この焼成から粉砕、篩分けまでの工程を3回繰返して行なった。

この造粒処理した原料粉末を外径5mm、内径4mmおよび長さ1mのAg製筒体に充填したのち両端を封じた。このAg製筒体をローラダイスにより1ブロックの平均減面率38%で1.0mmφまで20個の試料について伸線したところ、断線は全く生じなかった。

これに対して同様の原料粉末を充填したAg製筒

体を外径1.0mmまで穴形ダイスで伸線加工したところ、断線を生じるものが第3表に示す頻度で見られた。(ダイス1回当りの平均減面率は18%で20試料について実施したものである。)

第3表

線 径	断線の頻度
1.0 mm φ まで伸線可	1
1.0 ~ 1.1 mm φ で断線	8
1.2 ~ 1.5 mm φ で断線	7
1.65 ~ 2.0 mm φ で断線	3
2.0 ~ 2.4 mm φ で断線	1

上記で得られた1.0mmφまで伸線できた1個の穴形ダイス伸線材とこの発明になるローラダイス伸線材5個に750℃×20分の中間焼鈍を施した。その後再び前者は穴形ダイスで、後者はローラダイスで0.3mmφまでの伸線を試みたところ、前者は0.42mmφで断線したのに対し、後者は5個の試料ともに0.3mmφまで伸線が可能であった。

こうして得られた線材を850℃で5時間焼結し

た後、10℃/分の冷却速度で冷却した。得られた0.3mmφのローラダイス伸線材に930℃×3時間の焼結を施したもについて超電導臨界温度を測定した。臨界温度 T_c の測定は、定法に従って試料の両端にAg導電ペーストによる電極を付け、クライオスタット中で液体水素に浸して一旦25 Kまで冷却し、試料が超電導を示すことを確認した後ヒータによって徐々に昇温し、試料が超電導を失い始め、電気抵抗を示し始める温度(T_{cf})と、試料の超電導が消失して常態と同じ電気抵抗を示す温度(T_c)とを測定した。尚、温度の測定はキャリブレーション済みのAu(Pt)-Ag熱電対を用いて測定し、電気抵抗の測定は直流4点プローブ法によって行った。このような測定の結果、この試料は99 Kという高い温度まで超電導を維持した。

更に、比較のために穴型ダイス伸線による同じ寸法の試料についても臨界温度を測定したところ超電導現象を示す試料については±5°以内の臨界温度を示したが、 T_{cf} は、ローラダイス伸線による試料よりも20℃以上低かった。これは、焼結体

線材の内部に微小な亀裂が生じているためであると思われる。また、このことは、別途測定した臨界電流密度の測定において、ローラダイス伸線した部材の方が遥かに高い臨界電流密度を示したことによっても推測される。

発明の効果

以上詳述の如く、本発明に従う焼結体線材の製造方法によれば、原料粉末を充填した金属筒体をローラダイスによって伸線することにより、機械的な強度あるいは韌性に劣る焼結体を有効な線材として製造することが可能となる。

即ち、長手方向の寸法が断面方向の寸法の30倍以上であって、しかも高強度かつ高韌性の焼結体線材材が得られる。

また、使用する原料粉末が有機系粘着剤を一切含まないので、極めて欠陥の少ない強度および韌性にすぐれた長尺の焼結体線材を得ることができるのである。しかも、高価な成分系の原料粉末の利用効率が良いなどの利点も有するのである。

上記元素の化合物粉末は、そのまま焼結したのでは実質的にバルク状の製品しか得られない上に製品自体の強度も低い。しかし、金属製の筒部材に充填した後に焼結することによって、焼結以前に複雑な形状、例えばコイル状に形成することができる。また、焼結中あるいは焼結後に伸線加工することが可能であり、更に、焼結後も金属製の筒部材が機械的な支持体となって製品の強度を保証する。従って、線材としても実用可能となる。

本発明は、いわゆるセラミックスに広い範囲で適用することができるが、特に高い超電導臨界温度を備えながら焼結体として得られるためにその利用が制限されていた超電導複合酸化物焼結体を線材として製造する場合に有利に適用できる。即ち、本発明の方法によって製造された焼結体線材は、強度、成形性に優れるので、超電導コイルあるいは電力伝送媒体としての線材をとして有利に用いることができる。

4. 図面の簡単な説明

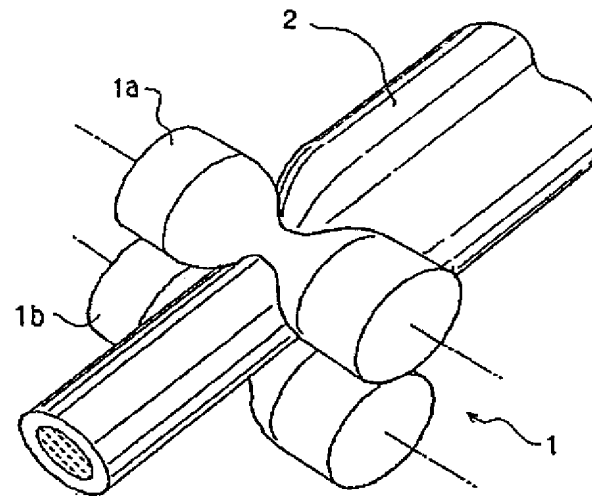
第1図は、本発明の方法において使用することのできるローラダイスの概観を示す図である。

(主な参照番号)

- 1 ローラダイス、
- 1 a、1 b ロール、
- 2 被加工筒体

特許出願人 住友電気工業株式会社
代理人 弁理士 越 場 隆

第1図



第1頁の続き

優先権主張

②昭62(1987)5月2日③日本(JP)④特願 昭62-109417

⑦発明者

矢津

修示

兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会
社伊丹製作所内

⑦発明者

上代

哲司

兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会
社伊丹製作所内

第7部門(1)

正 誤 表

(平成2年9月3日発行)

特許 公開番号	分 類	識別記号	箇 所	誤	正
平 1-71020	H01B 13/00	HCU	発明者3人 目	阿部望	河部望